



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D21H 23/14 // 17/68, 17/56, 17/37, 17/45, 17/29		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/01623
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Januar 1998 (15.01.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03574		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juli 1997 (07.07.97)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 196 27 553.9 9. Juli 1996 (09.07.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DYLLICK-BREZNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edighelmer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Heidelberg (DE). MÖNCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnußweg 9, D-69469 Weinheim (DE). GERBER, Klaus-Dieter [DE/DE]; Westring 38, D-67069 Ludwigshafen (DE). DIRKS, Bernd [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Strasse 38, D-67258 Heßheim (DE). BAUMANN, Peter [DE/DE]; Haardtstrasse 10, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PAPER AND CARDBOARD			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER UND KARTON			
(57) Abstract <p>The invention relates to a process for producing paper and cardboard by dehydration of pulps, forming sheets and drying said sheets. Polyethylene imines of a molar mass M_w of greater than 500 000 or polymers containing vinyl amine units and having a molar mass of 5000 to 3 million are added to the pulps and subsequently, polymers containing cationic polyacrylic amides or vinyl amine units are added to said pulps, the molar masses M_w of the polymers being at least 4 million in each case. The pulp is then subjected to at least one shearing stage and flocculates by addition of bentonite, colloidal silicic acid or clay.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei die Pulpen zunächst mit (a) Polyethyleniminien einer Molmasse M_w von mehr als 500000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einer Molmasse von 5000 bis 3 Millionen und danach mit (b) kationischen Polyacrylamiden oder Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten versetzt werden, wobei die Molmassen M_w der Polymerisate jeweils mindestens 4 Millionen betragen, und die Pulpe dann mindestens einer Scherstufe unterwirft und durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay flockt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter wobei die Pulpen nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann
10 mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay geflockt werden.

Das eingangs beschriebene Verfahren ist aus der EP-A-0 335 575
15 bekannt. Bei diesem Verfahren wird die Pulpe zunächst mit einem niedrigmolekularen, wasserlöslichen, kationischen Polymeren und anschließend mit einem hochmolekularen, wasserlöslichen kationischen Polymeren versetzt. Die niedrigmolekularen wasserlöslichen kationischen Polymeren haben eine Molmasse unterhalb von
20 500 000. Geeignete niedrigmolekulare kationische Polymerisate sind beispielsweise Polyethylenimine, Polyamine, Polycyandiamid, Formaldehydkondensate und Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden. Die in Betracht kommenden hochmolekularen kationischen Polymeren haben Molmassen von mehr als
25 500 000. Bei diesen Polymeren handelt es sich um die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzten hochmolekularen Retentionsmittel wie kationische Polyacrylamide. Nach dem Zusatz der kationischen Polymeren wird die geflockte Faserstoffsuspension einer Scherstufe unterworfen, z.B. in einem Pulper, Refiner, Sieb oder Sichter, wobei die im Papierstoff enthaltenen sogenannten harten Riesenflocken zerstört werden. Man gibt dann Bentonit, kolloidale Kieselsäure oder Clay zu, wodurch die zerstörten Flockenbestandteile adsorptiv zu einer "weichen" Mikroflocke gesamt
30 melt werden. Danach erfolgt erst die Entwässerung der Pulpe unter Blattbildung auf einem Sieb und das Trocknen der Blätter.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entwässerungsgeschwindigkeit und damit die Produktionsgeschwindigkeit bei der
40 Papierherstellung noch weiter zu erhöhen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei die Pulpen
45 nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kiesel-

2

säure oder Clay geflockt werden, wenn man als wasserlösliche kationische Polymere zunächst

- 5 a) Polyethylenimine einer Molmasse M_w von mehr als 500 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate mit einer Molmasse M_w von 5000 bis 3 Millionen und danach
- 10 b) kationische Polyacrylamide, kationische Stärke oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, wobei die Molmassen M_w der Polymerisate jeweils mindestens 4 Mio. betragen.

Unerwarteterweise führt der Einsatz von Polyethylenimin mit einer Molmasse M_w von mehr als 500 000 oder von Vinylamineeinheiten 15 enthaltenden Polymerisaten einer Molmasse M_w von 5000 bis 3 Mio. als kationische Polymerisate der Gruppe a), die zuerst zum Papierstoff zugesetzt wird, gegenüber dem Stand der Technik, gemäß dem man Polyethylenime mit einer Molmasse von weniger als 500 000 einsetzt, zu einer Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit. 20 keit.

Erfindungsgemäß kommen als Polymerisate der Gruppe a) Polyethylenimine mit einer Molmasse M_w von mehr als 500 000, vorzugsweise mehr als 700 000 in Betracht. Die Polymeren können in Form 25 der freien Basen oder als Salze mit organischen oder anorganischen Säuren bei der Papierherstellung eingesetzt werden. Polyethylenimine einer so hohen Molmasse werden nach bekannten Verfahren durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt. Produkte dieser 30 Art sind im Handel erhältlich. Sie haben üblicherweise eine breite Molmassenverteilung. Besonders wirksam sind solche Polyethylenimine, die durch Ultrafiltration der in Betracht kommenden Polyethylenimine als Retentat erhältlich sind. Bei der Ultrafiltration an Membranen mit Ausschlußgrenzen von mindestens 35 500 000 trennt man beispielsweise 5 bis 40 Gew.-% des eingesetzten Polyethylenimins als Permeat ab.

Weitere geeignete Polymere der Gruppe a) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einer Molmasse M_w von 5000 bis 3 Mio. Polymerisate dieser Art sind dadurch erhältlich, daß man N-Vinylformamid gegebenenfalls in Gegenwart von anderen damit copolymerisierbaren Monomeren polymerisiert und die Polymeren anschließend partiell oder vollständig hydrolysiert, indem man aus den 40 einpolymerisierten Vinylformamideinheiten die Formylgruppe unter Bildung von Vinylamineinheiten abspaltet. Partiiell hydrolysierte 45 Homopolymerisate von N-Vinylformamid sind beispielsweise aus der EP-B-0 071 050 bekannt. Die darin beschriebenen partiell

hydrolysierten Homopolymerisate von N-Vinylformamid enthalten Vinylamin- und N-Vinylformamid-Einheiten in einpolymerisierter Form. Außer den in der genannten Literaturstelle beschriebenen partiell hydrolysierten Poly-N-Vinylformamiden kommen erfindungs-
5 gemäß als Komponente a) solche Polymerisate in Betracht, bei denen der Hydrolysegrad bis zu 100 % beträgt.

Weitere geeignete Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate der Komponente a) sind die aus der EP-B-0 216 387 bekannten
10 hydrolysierten Copolymerisate von N-Vinylformamid. Sie sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert und die Copolymerisate anschließend partiell oder vollständig
15 sen oder auch enzymatisch. Aus den einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten entstehen bei der Hydrolyse durch Abspaltung von Formylgruppen Vinylamin-Einheiten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₆-Alkylvinylether, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis
20 C₈-Carbonsäuren, deren Ester, Nitrile, Amide und soweit zugänglich auch die Anhydride, N-Vinylharnstoff, N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline. Sofern die Copolymerisate Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten, entstehen nach der Hydrolyse der N-Vinylformamidgruppen amphotere Copolymerisate, deren Gehalt an Vinyl-
25 amineinheiten größer ist als an einpolymerisierten Einheiten ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, so daß diese Copolymerisate eine kationische Überschußladung tragen.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind Acryl-
30 säure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Itaconsäure sowie jeweils deren Ester, Anhydride, Amide und Nitrile. Bevorzugt eingesetzte Anhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid
35 und Itaconsäureanhydrid.

Als Comonomere für die Copolymerisation mit N-Vinylformamid eignen sich Ester, die sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen ableiten wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethyl-
40 acrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat oder Glykole oder Polyalkylenglykole, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole oder Polyglykole mit einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure verestert ist, z.B. Hydroxyethyl-
acrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxy-
45 propylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat und Hydroxybutylmethacrylat. Als Comonomere eignen sich außerdem Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, z.B. Dimethyl-

- aminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat. Als Amide kommen vorzugsweise Acrylamid und Methacrylamid in Betracht. Die basischen
- 5 Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren oder Carbonsäuren oder auch in quaternärer Form bei der Copolymerisation mit N-Vinylformamid eingesetzt werden. Außerdem eignen sich als Comonomere Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie N-Vi-
- 10 nyl-2-methylimidazol und N-Vinyl-2-ethylimidazol, N-Vinylimidazolin und substituierte N-Vinylimidazoline wie N-Vinyl-2-methylimidazolin. Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und Acrylsäure-3-sulfopropylester als andere mono-
- 15 ethylenisch ungesättigte Monomere in Betracht. Die Säuregruppen enthaltenden Monomeren können in Form der freien Säuren oder auch als Alkali- oder Ammoniumsalze bei der Copolymerisation mit N-Vinylformamid eingesetzt werden.
- 20 Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen, führt man die Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durch. Geeignete Regler sind beispielsweise Schwefel in gebundener Form enthaltende organische Verbindungen. Hierzu gehören beispielsweise Mercaptoverbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol,
- 25 Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen wie Allylalkohol, Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und
- 30 Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, setzt man vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation verwendeten Monomeren ein.

- Die Polymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise in einer
- 35 Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Monomeren diskontinuierlich copoly-
- 40 merisieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und dann die Reaktion ablaufen läßt. Diese Temperaturen liegen beispielsweise in dem Bereich von 40 bis 180°C, wobei unter Normaldruck, vermindertem oder auch erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. Polymerisate mit einem hohen Mole-
- 45 kulargewicht erhält man, wenn man die Polymerisation in Wasser durchführt. Dies kann beispielsweise für die Herstellung wasserlöslicher Polymerisate in wäßriger Lösung, als Wasser-in-Öl-Emul-

sion oder nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation erfolgen. Um eine Hydrolyse von N-Vinylformamid während der Polymerisation in wäßriger Lösung zu vermeiden, führt man die Polymerisation vorzugsweise in einem pH-Wertbereich von 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8 durch. In vielen Fällen empfiehlt es sich, zusätzlich noch in Gegenwart von Puffern zu arbeiten, z.B. verwendet man primäres oder sekundäres Natriumphosphat als Puffer.

- 10 Die Homo- und Copolymerisate von N-Vinylformamid werden in einer zweiten Stufe in einer polymeranalogen Reaktion einer Hydrolyse mit Säuren, Basen oder Enzymen unterworfen. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wäßriger Lösung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphor-
- 15 säure und organische Säuren wie C₁- bis C₅-Carbonsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder die aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure. Vorzugsweise verwendet man zur Hydrolyse Salzsäure oder Schwefelsäure. Bei der Hydrolyse mit
- 20 Säuren beträgt der pH-Wert 0 bis 5. Pro Formylgruppenäquivalent im Polymerisat benötigt man beispielsweise 0,05 bis 1,5 Äquivalente einer Säure, vorzugsweise 0,4 bis 1,2.

- Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen
- 25 der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems verwendet werden, beispielsweise eignen sich Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid und Bariumhydroxid. Ebenso können aber auch Ammoniak und Alkylderivate des Ammoniaks verwendet werden, z.B.
- 30 Alkyl- oder Arylamine wie Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt der pH-Wert 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssigem oder gegebenenfalls auch in gasförmigem Zustand verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Vorzugsweise
- 35 verwendet man als Basen für die Hydrolyse Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge. Die Hydrolyse im alkalischen und im sauren pH-Bereich erfolgt meistens bei Temperaturen von beispielsweise 30 bis 170, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet. Nach der Hydrolyse wird das
- 40 Reaktionsgemisch vorzugsweise neutralisiert, so daß der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist insbesondere dann erforderlich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse vermieden oder verzögert werden soll.

Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten des N-Vinylformamids tritt gegebenenfalls eine weitere Modifizierung der Polymerisate dadurch ein, daß die einpolymerisierten Comonomeren ebenfalls hydrolysiert werden. So entstehen beispielsweise aus einpolymerisierten Einheiten von Vinylestern Vinylalkohol-Einheiten. In Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen können die einpolymerisierten Vinylester vollständig oder partiell hydrolysiert sein. Bei einer partiellen Hydrolyse von Vinylacetat-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden Copolymerisaten des N-Vinylformamids enthält das hydrolysierte Copolymerisat neben unveränderten Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten sowie Vinylamin- und N-Vinylformamid-Einheiten. Aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäureanhydride entstehen bei der Hydrolyse Carbonsäure-Einheiten. Einpolymerisierte monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren werden bei der Hydrolyse chemisch nicht verändert. Dagegen verseifen Ester- und Amid-Einheiten zu Carbonsäure-Einheiten. Aus einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Nitrilen entstehen Einheiten von Amiden oder Carbonsäuren. Aus einpolymerisiertem N-Vinylharnstoff können ebenfalls Vinylamin-Einheiten gebildet werden. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Comonomeren kann analytisch leicht bestimmt werden.

Als Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate der Komponente a) verwendet man vorzugsweise Polymerisate, die

- 1) Vinylamin-Einheiten und
 - 2) N-Vinylformamid-, Vinylformiat-, Vinylacetat-, Vinylpropionat-, Vinylalkohol- und/oder N-Vinylharnstoff-Einheiten einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise einzusetzende Polymerisate enthalten
 - 1) 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 100 mol-% Vinylamin-Einheiten und
 - 2) 0 bis 90, vorzugsweise 0 bis 80 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten.
- Bei diesen Copolymerisaten handelt es sich entweder um partiell oder vollständig hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Hydrolysierte Copolymerisate von N-Vinylformamid enthalten beispielsweise
- 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 mol-% Vinylamin-Einheiten und

10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80 mol-% an anderen mono-ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Die Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate haben eine Molmasse M_w von 5000 bis 3 Mio., vorzugsweise von 20 000 bis 2 Mio. Die partiell oder vollständig hydrolysierten Polymerisate des N-Vinylformamids haben eine Ladungsdichte von 4 bis 18, vorzugsweise 8 bis 18 meq/g (bestimmt bei pH 7). Die Polymeren der Gruppe a) werden in Mengen von 0,01 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Polymere der Gruppe b) sind beispielsweise kationische Polyacrylamide mit Molmassen M_w von mindestens 4 Mio. Polymerisate dieser Art werden in der zum Stand der Technik genannten EP-A-335 575 beschrieben. Sie sind im Handel erhältlich. Die hochmolekularen kationischen Polyacrylamide werden durch Polymerisieren von Acrylamid mit kationischen Monomeren hergestellt. Geeignete kationische Monomere sind beispielsweise die Ester von ethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat und Di-n-propylaminoethylacrylat. Weitere geeignete kationische Monomere, die mit Acrylamid copolymerisiert werden können, sind N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin und basische Acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylamid. Die basischen Monomeren können in Form der freien Basen, als Salze oder in quaternisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Die kationischen Polyacrylamide enthalten beispielsweise 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 an kationischen Monomeren in einpolymerisierter Form. Die Molmassen M_w der kationischen Polyacrylamide betragen mindestens 4000000 und liegen in den meisten Fällen oberhalb von 5000000, z.B. in dem Bereich von 5000000 bis 15000000.

Weitere geeignete kationische Polymere der Gruppe b) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate, die Molmassen von mindestens 4000000 haben. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate wurden bereits oben beschrieben. Die hier als Komponente b) in Betracht kommenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate unterscheiden sich von denen der Gruppe a) dadurch, daß sie eine höhere Molmasse haben. Bei diesen Polymerisaten handelt es sich vorzugsweise um vollständig oder partiell hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Außerdem eignen sich hydrolysierte Copolymerisate des N-Vinylformamids mit Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Copolymerisate aus N-Vinylformamid und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind nach der Hydro-

lyse amphoter, weisen jedoch immer einen Überschuß an kationischer Ladung auf. Die Polymerisate enthalten vorzugsweise bis höchstens 40 Gew.-% Vinylamineinheiten einpolymerisiert. Besonders bevorzugt werden solche Polymerisate eingesetzt, die 10 bis 5 35 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate der Gruppe b) haben vorzugsweise eine Ladungsdichte bei pH 7 von beispielsweise 0,5 bis 7 Milliäquivalente pro Gramm. Sie werden dem Papierstoff in Mengen von 0,005 bis 0,5, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% zugesetzt.

10

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten und Karton hergestellt werden, beispielsweise Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige 15 Streichrohpapiere. Man kann beispielsweise Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff einsetzen. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommen auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht. Diese Stoffe werden vor allem in den 20 sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet. Aufgrund der nicht vollständig daraus entfernten Verunreinigungen enthalten diese Fasermaterialien noch Stoffe, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach 25 dem erfindungsgemäßen Verfahren können jedoch auch Störstoffe enthaltende Pulpen ohne weiteres verarbeitet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstofffreie als auch füllstoffhaltige Papier hergestellt werden. Der 30 Füllstoffgehalt in Papier kann bis zu maximal 40 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, native und präzipitierte Kreide, Titandioxid, Talkum, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten 35 Füllstoffe.

Die Stoffdichte der Pulpe beträgt beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-%. Man gibt zunächst mindestens ein kationisches Polymer der Gruppe a) zur Faserstoffaufschlammung und setzt danach 40 mindestens ein kationisches Polymer der Gruppe b) zu. Dieser Zusatz bewirkt eine starke Flockung des Papierstoffs. In mindestens einer anschließenden Scherstufe, die z. B. in einem oder mehreren Reinigungs-, Misch- und Pumpstufen bzw. einem Pulper, Sieb oder auch in einem Refiner oder Sieb bestehen können, 45 durch die der vorgeflockte Papierstoff durchgeleitet wird, werden die in dem geflockten System vorliegenden sogenannten "harten Riesenflocken" zerstört. Im Anschluß an die Scherstufe setzt man

Bentonit, kolloidale Kieselsäure oder Clay zu, wodurch sogenannte weiche Mikroflocken gebildet werden. Die Mengen an Bentonit, kolloidaler Kieselsäure bzw. Clay betragen 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Bentonit ist ein Aluminiumschichtsilikat auf Basis Montmorillonit, der in der Natur vorkommt. Er wird meistens nach einem Ersatz der Kalziumionen durch Natriumionen eingesetzt. Beispielsweise behandelt man Bentonit in wäßriger Aufschlämmung mit Natronlauge. Er wird dadurch voll in Wasser quellbar und bildet hochviskose tixotrope Gelstrukturen. Der Plättchendurchmesser des Bentonits beträgt beispielsweise 1 bis 2 μm , die Plättchendicke ca. 10 Å. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m^2/g . Aufgrund der großen inneren Oberfläche und der nach außenhin negativen Überschußladungen an der Oberfläche kann man solche anorganischen Polyanionen für adsorptive Sammel- effekte von kationisch umgeladenen und einer Scherbehandlung unterworfenen Papierstoffen verwenden. Man erreicht dadurch eine optimale Flockung im Papierstoff. Mit den erfindungsgemäß verwendeten kationischen Monomeren der Gruppen a) und b) erhält man überraschenderweise gegenüber dem Stand der Technik eine weitere Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit von Papierstoffen, insbesondere von solchen Papierstoffen, die Störstoffe enthalten, wie beispielsweise Huminsäuren, Holzextrakt oder Ligninsulfonate.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht. Die Molmassen M_w wurden nach der statischen Lichtstreuungsmethode bestimmt. Die Herstellung von Papierblättern erfolgt in einem Rapid-Köthen-Blattbildner. Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers wurde mit einem Dr. Lange-Spektrometer bei 588 nm bestimmt. Die Entwässerungszeiten, die in den Beispielen angegeben sind, wurden für jeweils 500 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät ermittelt.

35 Beispiele

Folgende Polymere wurden verwendet

Tabelle 1

40

Polymer Nr.	Zusammensetzung	Molmasse M_w	Ladungsdichte bei pH7 [meq/g]
Polymer 1	Polyethylenimin	1 Million	15
Polymer 2	Polyethylenimin	1 Million	11
Polymer 3	Polyvinylamin	300000	16,5

45

10

Polymer Nr.	Zusammensetzung	Molmasse M_n	Ladungsdichte bei pH7 [meq/g]
Polymer 4	Polyvinylamin	300000	6
5 Polymer 5	handelsübliches Polymin® SK 1)	---	6,5
10 Polymer 6	Copolymerisat aus 70 Gew.-% Acrylamid und 30 Gew.-% Dimethylamino- ethylacrylat mit CH_3Cl quaternisiert	5 Millionen	1,7

1) modifiziertes Polyethylenimin

Beispiel 1

15 Aus 40 % TMP (thermomechanischer Stoff), 40 % gebleichtem Kiefern-
sulfat mit einem Mahlgrad von 40 Grad SR (Schopper-Riegler)
und 20 % gestrichenem Ausschuß (Streichereiabfall) wurde eine
Pulpe mit einer Stoffdichte von 5,9 g/l hergestellt. Der pH-Wert
20 der Pulpe betrug 7,6. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben ge-
teilt, die gemäß den Beispielen a) bis d) mit den in Tabelle 2
angegebenen Polymeren versetzt wurden. Nach Zugabe der Polyme-
ren 2 bis 5 zum Papierstoff wurde die Mischung gerührt und an-
schließend mit den in Tabelle 2 ebenfalls angegebenen Mengen an
25 kationischem Polymer 6 versetzt. Danach wurde die Pulpe jeweils
1 min durch Rühren mit einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen/min
geschert. Anschließend setzte man 0,2 %, bezogen auf trockenen
Papierstoff, an Bentonit zu und bestimmte von jeder Probe die
Entwässerungszeit für jeweils 500 ml Filtrat im Schopper-Riegler-
30 Testgerät sowie die optische Durchlässigkeit des Siebwassers. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Zum Vergleich wurde der Papierstoff in Abwesenheit von Polymeren
(Vergleichsbeispiel 1.1) sowie in Gegenwart von Polymer 6 und
35 Bentonit (Vergleichsbeispiel 1.2) und nach der Lehre der
EP-A-0 335 575 in Gegenwart von Polymer 5 geprüft (Vergleichs-
beispiel 1.3). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

40

45

Tabelle 2

Bsp.	Zusatz von kationischem Polymer des Typs				Scherstufe nach Polymer- zusatz	Bentonit [%]	Entwässerungszeit [sec]	optische Durchlässigkeit [%]
	(a) in [%]		(b) in [%]					
1a)	Polymer 1	0,025	Polymer 6	0,025	+	0,2	22	86
1b)	Polymer 2	0,025	Polymer 6	0,025	+	0,2	29	84
1c)	Polymer 3	0,025	Polymer 6	0,025	+	0,2	26	88
1d)	Polymer 4	0,025	Polymer 6	0,025	+	0,2	31	85
Vgl. Bsp.								
1.1	61	29
1.2	.	.	Polymer 6	0,025	+	0,2	47	67
1.3	Polymer 5	0,025	Polymer 6	0,025	+	0,2	36	80

Beispiel 2

Aus 100 Teilen unbedrucktem Zeitungspapier mit einem Füllstoffgehalt von ca. 10 % und von 10 Teilen Chinaclay (Type X1 der Firma ECC) wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 6,1 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Der Papierstoff wurde in mehrere Proben geteilt und unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Zunächst dosierte man jeweils die Polymeren a) und danach die Polymeren (b). Der Papierstoff wurde dann einer Scherstufe unterworfen, indem man ihn 1 min bei 1500 Umdrehungen/min rührte. Danach dosierte man den Bentonit und bestimmte die Entwässerungszeit sowie optische Durchlässigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Zum Vergleich wurde eine Probe des oben beschriebenen Papierstoffs ohne jeglichen Zusatz entwässert (Vergleichsbeispiel 2.1). In den Vergleichsbeispielen 2.2 und 2.3 wurde der Papierstoff nach Zugabe der Polymeren in der Reihenfolge Polymer Typ a) und danach Polymer Typ b) eine Minute bei 1500 Umdrehungen/min geschert, danach mit Bentonit versetzt und im Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bsp.	Zusatz von jeweils 0,025 % kationischem Polymer des Typs		Scherstufe nach Polymerzusatz	Bentonit [%]	Entwässerungszeit [sec.]	Optische Durchlässigkeit [%]
	(a)	(b)				
2a)	Polymer 1	Polymer 6	+	0,2	29	80
2b)	Polymer 2	"	+	0,2	28	82
2c)	Polymer 3	"	+	0,2	29	78
2d)	Polymer 4	"	+	0,2	25	83
Vgl. Bsp.						
2.1	-	-	-	-	95	33
2.2	-	Polymer 6	+	0,2	48	55
2.3	Polymer 5	"	+	0,2	32	79

Beispiel 3

Aus 100 Teilen bedrucktem Zeitungspapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdicke von 6 g/l und einem Mahlgrad von 50° SR hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe betrug 7,6. Die Pulpe wurde in mehrere Proben aufgeteilt. Bei den Beispielen gemäß Erfindung wurde zunächst das kationische Polymer des Typs a) und danach das kationische Polymer gemäß b) dosiert. Die Pulpen wurden dann jeweils 1 min mit einem Rührer einer Drehzahl von 1500 Umdrehungen/min gerührt. Anschließend setzte man 0,2 % Bentonit, bezogen auf trockenen Papierstoff zu und bestimmte die Entwässerungszeit in einem Schopper-Riegler-Testgerät. Die optische Durchlässigkeit des Siebwassers wurde ebenfalls ermittelt.

Im Vergleichsbeispiel 3.1 wurde die Entwässerungszeit und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers der Pulpe ohne jeden weiteren Zusatz bestimmt. Bei dem Vergleichsbeispiel 3.2 wurde die Pulpe nach Zusatz von Polymer 6 einer Scherstufe unterworfen, dann mit Bentonit versetzt und entwässert. Im Vergleichsbeispiel 3.3 erfolgte der Zusatz der dort angegebenen Polymeren wie im Beispiel 3a). Nach Scherung der Pulpe gab man Bentonit zu und bestimmte die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit. Die Ergebnisse, die bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten wurden, sind in Tabelle 4 angegeben.

25

Tabelle 4

Bsp.	Zusatz von je- weils 0,025 % kationischem Po- lymer des Typs (a) (b)		Scher- stufe nach Polymer- zusatz	Bentonit [%]	Entwäs- serungs- zeit [sec.]	Optische Durch- lässig- keit [%]	
30	3a)	Poly- mer 1	Poly- mer 6	+	0,2	58	62
35	3b)	Poly- mer 2	"	+	0,2	58	62
	3c)	Poly- mer 3	"	+	0,2	51	67
40	3d)	Poly- mer 4	"	+	0,2	59	68
	Vgl. Bsp.						
	3.1	-	-	-	132	22	
45	3.2	-	Poly- mer 6	+	0,2	82	51
	3.3	Poly- mer 5	"	+	0,2	63	62

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier und Karton durch Entwässern von Pulpen, unter Blattbildung und Trocknen der Blätter, wobei die Pulpen nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt, dann mindestens einer Scherstufe unterworfen und anschließend durch Zugabe von Bentonit, kolloidaler Kieselsäure oder Clay geflockt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere zunächst
 - (a) Polyethylenimine einer Molmasse M_w von mehr als 500 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einer Molmasse M_w von 5000 bis 3 Millionen und danach
 - (b) kationische Polyacrylamide, kationische Stärke oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, wobei die Molmassen M_w der Polymerisate jeweils mindestens 4 Millionen betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche, kationische Polymere
 - (a) Polyethylenimine mit einer Molmasse von mehr als 700 000 oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate mit Molmassen von 20 000 bis 2 Millionen und
 - (b) kationische Polyacrylamide oder Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, die 10 bis 35 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten, wobei die Molmassen M_w der Polymerisate mindestens 5 Millionen betragen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die wasserlöslichen kationischen Polymeren, jeweils auf das Gewicht der trockenen Pulpe bezogen, in Mengen von
 - (a) 0,001 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% und
 - (b) 0,001 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere (a) partiell oder vollständig hydrolysierte Polymerisate des N-

15

Vinylformamids mit einer Ladungsdichte von 4 bis 18 meq/g (bestimmt bei pH 7) einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche kationische Polymere (a) partiell oder vollständig hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids mit einer Ladungsdichte von 8 bis 18 meq/g (bestimmt bei pH 7) einsetzt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliche, kationische Polymere (b) Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate einsetzt, die höchstens 40 Gew.-% Vinylamineinheiten enthalten und eine Ladungsdichte von 0,5 bis 7 meq/g (bestimmt bei pH 7) haben.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 97/03574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21H23/14 //D21H17/68,D21H17/56,D21H17/37,D21H17/45,D21H17/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 235 893 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 9 September 1987	
A	EP 0 335 575 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 4 October 1989 cited in the application	
A	EP 0 223 223 A (BASF AG) 27 May 1987	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1997

Date of mailing of the international search report

06. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/03574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0235893 A	09-09-87	AU 578857 B	03-11-88
		AU 6811887 A	06-08-87
		CA 1259153 A	12-09-89
		FI 83349 C	22-08-96
		JP 1898108 C	23-01-95
		JP 6015755 B	02-03-94
		JP 62191598 A	21-08-87
		KR 9507186 B	03-07-95
		US 4753710 A	28-06-88
		US 4913775 A	03-04-90
EP 0335575 A	04-10-89	AU 3174989 A	28-09-89
		CA 1322435 A	28-09-93
		DE 68905208 T	07-10-93
		ES 2053980 T	01-08-94
		FI 97307 B	15-08-96
		JP 2006683 A	10-01-90
		JP 5029719 B	06-05-93
		JP 5239800 A	17-09-93
		KR 9602733 B	26-02-96
		NO 174724 B	14-03-94
		US 4913775 A	03-04-90
EP 0223223 A	27-05-87	DE 3541163 A	27-05-87
		AU 578404 B	20-10-88
		AU 6397786 A	28-05-87
		CA 1278403 A	02-01-91
		JP 1059399 B	18-12-89
		JP 1572276 C	25-07-90
		JP 62125098 A	06-06-87
		US 4749444 A	07-06-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatlr is Aktenzeichen
PCT/EP 97/03574

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H23/14 //D21H17/68,D21H17/56,D21H17/37,D21H17/45,D21H17/29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 235 893 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 9.September 1987 ---	
A	EP 0 335 575 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 4.Oktober 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 223 223 A (BASF AG) 27.Mai 1987 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06.11.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio : Aktenzeichen

PCT/EP 97/03574

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0235893 A	09-09-87	AU 578857 B	03-11-88
		AU 6811887 A	06-08-87
		CA 1259153 A	12-09-89
		FI 83349 C	22-08-96
		JP 1898108 C	23-01-95
		JP 6015755 B	02-03-94
		JP 62191598 A	21-08-87
		KR 9507186 B	03-07-95
		US 4753710 A	28-06-88
		US 4913775 A	03-04-90
EP 0335575 A	04-10-89	AU 3174989 A	28-09-89
		CA 1322435 A	28-09-93
		DE 68905208 T	07-10-93
		ES 2053980 T	01-08-94
		FI 97307 B	15-08-96
		JP 2006683 A	10-01-90
		JP 5029719 B	06-05-93
		JP 5239800 A	17-09-93
		KR 9602733 B	26-02-96
		NO 174724 B	14-03-94
		US 4913775 A	03-04-90
EP 0223223 A	27-05-87	DE 3541163 A	27-05-87
		AU 578404 B	20-10-88
		AU 6397786 A	28-05-87
		CA 1278403 A	02-01-91
		JP 1059399 B	18-12-89
		JP 1572276 C	25-07-90
		JP 62125098 A	06-06-87
		US 4749444 A	07-06-88

Bindemittelzusammensetzung für Formkörper aus lignocellulosehaltigen Materialien

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Anmeldung betrifft Formkörper aus lignocellulosehaltigen Materialien und einer Bindemittelzusammensetzung enthaltend Leimharz, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie die Bindemittelzusammensetzung.

- 10 In Gebäuden mit moderner Architektur sind oft große Glasflächen in Kombination mit einer leichten Innenarchitektur anzutreffen. Ein Problem solcher Gebäude ist der Wärmeeintrag durch die großen Glasflächen, die die Wärme im Gebäudeinneren gefangen halten. In der Regel haben solche Gebäude eine leichte Gebäudemasse und damit keinerlei Masse um Wärmeenergie zu speichern und somit Temperaturspitzen abzu-
puffern.

- 15 Ein Teil der Innenauskleidung wie Zimmerdecken wird mit Spanplatten gemacht. Spanplatten sind jedoch überhaupt nicht in der Lage Wärme zu speichern, sondern wirken vielmehr isolierend.

20

Die DE-A 101 39 171 beschreibt die Verwendung von mikroverkapselten Latentwärmespeichermaterialien in Gipskartonplatten.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es weitere Möglichkeiten zur wirkungsvollen Wärmespeicherung und damit Klimatisierung von Gebäuden zu finden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch

30

Anspruch 1

Die Mikrokapseln lassen sich in für lignocellulosehaltige Materialien üblicherweise eingesetzte Leinharze einarbeiten.

5 Als Leinharze sind die Aminoplastharze, die Isocyanatharze und die Acrylatharze zu nennen.

Als Aminoplastharze kommen Bindemittel auf der Grundlage von Formaldehydkondensaten des Harnstoffs oder Melamins in Betracht. Sie sind als wässrige Lösungen oder Pulver im Handel und enthalten Harnstoff- und/oder Melamin-Formaldehyd-
10 Vorkondensate. Beispielhaft seien auch genannt Mischkondensate und Kondensate, die weitere Bestandteile wie Phenol oder auch andere Aldehyde enthalten können sind üblich. Geeignete Aminoplastharze sind Harnstoff-Melamin-Formaldehydkondensate, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Phenolkondensate, Harnstoff-Formaldehydkondensate und Melaminformaldehydkondensate sowie ihre Mischungen.
15 In der Regel wird die Vorkondensation der Ausgangsstoffe bis zu einer Viskosität von 200 bis 500 mPas geführt (bzw. auf eine 66 Gew.-%ige Harzlösung). Ihre Herstellung und Verwendung ist allgemein bekannt. Bevorzugt werden Harnstoff-Formaldehydharze insbesondere solche mit einem Molarverhältnis von 1 Mol Harnstoff zu 1,4 bis 1,1 Mol Formaldehyd. Ebenfalls bevorzugt werden Melamin-Formaldehyd-
20 Kondensate, insbesondere sollen denen Melamin/Formaldehyd-Verhältnis beträgt (oder andere Charakterisierung, Viskosität?).

Bei der Verarbeitung von Aminoplasten erfolgt ein Übergang der löslichen und schmelzbaren Aminoplastvorkondensate in unschmelzbare und unlösliche Produkte.
25 Bei diesem als Ausstärkung bezeichneten Vorgang tritt eine durchgehende Vernetzung der Vorkondensate ein, die in der Regel durch Härter beschleunigt wird.

Als Isocyanatharze sind alle gängigen auf Methyldiphenylenisocyanaten (MDI) basierende Harze geeignet. Sie bestehen in der Regel aus einer Mischung aus Monomeren, Polymeren und Oligomeren Diisocyanaten, den sogenannten Vorkondensaten, die
30 in der Lage sind mit der Cellulose, dem Lignin und der Feuchtigkeit des Holzes zu reagieren. Der Harzgehalt damit hergestellter Formkörper beträgt in der Regel 3-5 Gew.-% bezogen auf den Formkörper.

35 Geeignete Isocyanatharze sind beispielsweise[®] (Firma Bayer) ... (Handelsnamen).

Ferner sind als Leimharze Acrylatharze basierend auf Alkylacrylaten geeignet. Harze sind beispielsweise in der DE 197 29 161 beschrieben auf deren Inhalt ausdrücklich
40 Bezug genommen sei. Derartige Harze sind ähnlich den Vorkondensaten bei den Melamin/Formaldehydharzen, Polymere aus Acrylaten mit Molekulargewichten im Bereich von ... bis... die anschließend mit mehrfachen Aminen ...

Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen enthalten 70-96 Gew.-%, bevorzugt ... - ... Gew.-% insbesondere ... - ... Gew.-% Leimharz und 5-30 Gew.-%, bevorzugt ... - ... Gew.-%, insbesondere ... - ... Gew.-% Mikrokapseln.

- 5 Darüber hinaus können die Bindemittelzusammensetzungen für Formkörper aus lignocellulosehaltigen Materialien übliche Hilfs- und Zuschlagstoffe enthalten wie Härter, Puffer,, Feuerschutzmittel?

Die Härter werden abhängig vom Leimharz gewählt (Abschnitt über Härter).

- 10 Die erfindungsgemäßen Formkörper sind insbesondere Platten. Je nach Größe der eingesetzten lignocellulosehaltigen Partikel unterscheidet man zwischen OSB (oriented structural board) Platten, Spanplatten und mitteldichten (MDF) und hochdichten (HDF) Faserplatten. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung für Spanholzwerkstoffe insbesondere Platten eingesetzt.

- 15 Rohstoffe für Spanholzwerkstoffe sind, entsprechend dem Stand der Technik, beispielsweise Holzspäne von zerspannten Rund- und Knüppelhölzern, Sägewerks- und Funierabfälle, Hobel- und Schälspäne sowie andere lignocellulosehaltige Rohmaterialien z.B. Bagasse, Flachsscheiben, Baumwollstengel, Jutestengel oder Kokosnusssfasern. Die Rohstoffe können dabei in Form von Granulaten, Spänen, Fasern oder Mehr
- 20 vorliegen.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden den lignocellulosehaltigen Materialien ... bis ... Gew.-%, bevorzugt ... bis ... Gew.-% bezogen auf die Masse der Materialien zugesetzt. Bezogen auf die gehärtete Platte beträgt der feste Anteil des Bindemittels 6-12 Gew.-% bevorzugt 8-10 Gew.-%. Die Verpressung zu Platten oder Formkörpern erfolgt dabei üblicherweise unter Einwirkung von Hitze und Druck. Der Anfangspressdruck liegt in der Regel bei ... bis ... bar und fällt dann meist ab. Übliche Presstemperaturen sind 100 bis 250°C. Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen sind
- 25 dabei für die üblichen kontinuierlichen Pressverfahren geeignet, die allgemein bekannt sind.

- Unter derartigen Formbedingungen härten die Leimharze der Bindemittelzusammensetzung aus und es resultiert der Formkörper. Überraschenderweise kommt es trotz
- 35 der hohen Formtemperaturen mit zur Zerstörung der Mikrokapsel, obwohl der Formtemperatur zum Teil oberhalb der Erweichungstemperaturen derartiger Polymere liegen.

- Die erfindungsgemäßen Formkörper insbesondere Spanplatten eignen sich hervorragend für Innenanwendungen wie Wand- und Deckenverkleidungen. Sie haben gute Wärmespeichereigenschaften. Ferner sind sie Unerwarteterweise weisen diese Platten eine sehr geringe Quellung auf.
- 40